



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 DEC 2003

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

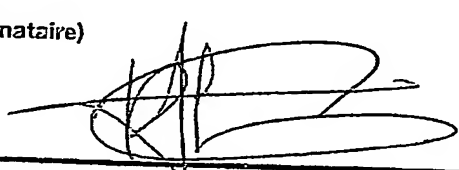


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

|   |                      |  |                      |
|---|----------------------|--|----------------------|
| <b>REMISE DES PIÈCES</b><br>DATE <b>09 16 868</b><br>LIEU <b>30 DEC 2002</b><br>N° D'ENREGISTREMENT <b>69 INPI LYON</b><br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI<br>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>30 DEC. 2002</b> |                      | <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE<br>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE<br><br>FLEURANCE Raphaël<br>CABINET PLASSERAUD<br>84 rue d'Amsterdam<br>75440 PARIS CEDEX 09<br>FRANCE   |                      |
| Vos références pour ce dossier<br>(facultatif) R 02190 BFR  |                      |  |                      |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie  |                      |  |                      |
| <b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE   |                      | Cochez l'une des 4 cases suivantes   |                      |
| Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>   |                      |  |                      |
| Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>  |                      |  |                      |
| Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>  |                      |  |                      |
| Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____   |                      |  |                      |
| ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____  |                      |  |                      |
| Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____   |                      |  |                      |
| Demande de brevet initiale  |                      |  |                      |
| <b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)<br><br>PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATIÈRE SILICONE<br>ÉVENTUELLEMENT RÉTICULABLE                                |                      |  |                      |
| <b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ<br>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE<br>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE<br>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE   |                      | Pays ou organisation _____ N° _____<br>Date ____/____/____<br>Pays ou organisation _____ N° _____<br>Date ____/____/____<br>Pays ou organisation _____ N° _____<br>Date ____/____/____<br><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» |                      |
| <b>5</b> DEMANDEUR  |                      | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  |                      |
| Nom ou dénomination sociale   |                      | RHODIA CHIMIE  |                      |
| Prénoms   |                      |  |                      |
| Forme juridique   |                      | SA   |                      |
| N° SIREN  |                      | 6 . 4 . 2 : 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6  |                      |
| Code APE-NAF  |                      | . . .  |                      |
| Adresse   | Rue                  | 26 Quai Alphonse Le Gallo  |                      |
|   | Code postal et ville | 92100  | BOULOGNE-BILLANCOURT |
| Pays  |                      | FRANCE   |                      |
| Nationalité   |                      | Française  |                      |
| N° de téléphone (facultatif)  |                      |  |                      |
| N° de télécopie (facultatif)  |                      |  |                      |
| Adressé électronique (facultatif)   |                      |  |                      |

|   |                      |   |                |
|---|----------------------|---|----------------|
| REMISE DES PIÈCES<br>DATE<br>LIEU   |                      | Réserve à l'INPI<br>09.10.808   |                |
| N° D'ENREGISTREMENT<br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI   |                      | 30 DEC 2002<br>69 INPI LYON   |                |
| Vos références pour ce dossier :<br>(facultatif)  |                      | R02190 BFR  |                |
| <b>6</b> MANDATAIRE   |                      |   |                |
| Nom   |                      | FLEURANCE   |                |
| Prénom  |                      | Raphaël   |                |
| Cabinet ou Société  |                      | CABINET PLASSERAUD  |                |
| N° de pouvoir permanent et/ou<br>de lien contractuel  |                      |   |                |
| Adresse   | Rue                  | 84 rue d'Amsterdam  |                |
|   | Code postal et ville | 75440   | PARIS CEDEX 09 |
| N° de téléphone (facultatif)  |                      | 04 37 91 62 70  |                |
| N° de télécopie (facultatif)  |                      | 04 37 91 62 79  |                |
| Adresse électronique (facultatif)   |                      | fleurance@plass.com   |                |
| <b>7</b> INVENTEUR (S)  |                      |   |                |
| Les inventeurs sont les demandeurs  |                      | <input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée  |                |
| <b>8</b> RAPPORT DE RECHERCHE   |                      | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)  |                |
| Établissement immédiat<br>ou établissement différé  |                      | <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>  |                |
| Paiement échelonné de la redevance  |                      | Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Oui<br><input type="checkbox"/> Non  |                |
| <b>9</b> RÉDUCTION DU TAUX<br>DES REDEVANCES  |                      | Uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)<br><input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) : |                |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,<br>indiquez le nombre de pages jointes  |                      |   |                |
| <b>10</b> SIGNATURE DU DEMANDEUR<br>OU DU MANDATAIRE<br>(Nom et qualité du signataire)<br><br>Lyon, le 30/12/2002<br>FLEURANCE Raphaël<br>CPI 02-0406 |                      | VISA DE LA PRÉFECTURE<br>OU DE L'INPI<br><br>  |                |

## PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATIERE SILICONE EVENTUELLEMENT RÉTICULABLE

Le domaine de l'invention est celui des silicones chargés et en particulier des  
5 élastomères silicones réticulables par polyaddition ou polycondensation et des  
compositions silicone anti-mousses:

Plus précisément, la présente invention est relative à la préparation d'un  
produit intermédiaire utile pour l'obtention de ces élastomères et de ces compositions  
silicone anti-mousses. Ce produit intermédiaire est constitué par une suspension de charge  
10 fine (telle que définie ci-dessous):

- dans un polyorganosiloxane (POS) non porteur de fonctions réactives,
- ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-alcényle - de  
préférence Si-Vi - susceptibles de réagir par polyaddition avec les  
fonctions réticulantes Si-H d'un autre POS,
- 15 ▪ ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-OR<sup>0</sup> (de préférence  
Si-OH) susceptibles de réagir par hydrolyse/poly-condensation.

Dans le cas des élastomères silicones, les charges considérées sont des charges  
renforçantes, à distinguer des charges non renforçantes.

20 Les charges renforçantes les plus couramment utilisées sont de préférence des silices  
pyrogénées ayant une surface BET  $\geq 50$  m<sup>2</sup>/g. Elles doivent leur effet de renforcement  
d'une part, à leur morphologie et d'autre part, aux liaisons hydrogène qui se forment entre  
les groupes silanols sur la surface des silices et les chaînes polyorganosiloxanes. Ces  
interactions entre la charge et le polymère augmentent la viscosité et modifient le  
25 comportement du polymère au voisinage de la surface solide des charges. Par ailleurs, les  
liaisons entre polymère et charge améliorent les propriétés mécaniques mais peuvent  
également provoquer un durcissement prématuré préjudiciable ("structuration") des  
compositions précurseurs des élastomères.

Les charges non renforçantes ont une interaction extrêmement faible avec le polymère  
silicone. Il s'agit par exemple de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées,  
30 du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de fer. Leur effet est souvent d'augmenter  
la viscosité des précurseurs non vulcanisés des élastomères, ainsi que la dureté Shore et le  
module d'élasticité de ces derniers.

Les élastomères silicones peuvent également contenir, entre autres, des catalyseurs, des  
35 inhibiteurs, des réticulants, des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants et des  
promoteurs d'adhérence.

Ces élastomères réticulables par polyaddition ou polycondensation, sont façonnés avant réticulation par coulée, extrusion, calandrage, enduction, au pinceau ou au pistolet, ou par moulage par compression, par injection ou par transfert.

5 Les compositions silicones réticulables à froid en élastomères, par polyaddition à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 200°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes bicomposants, c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi.

10 Dans ces systèmes bi-composants, l'un des composants comprend le catalyseur de la réaction de polyaddition. Ce catalyseur est de préférence de nature platinique. Il peut s'agir par exemple d'un complexe du platine tel que celui préparé à partir de l'acide chloroplatinique et de divinyl-1,3-tétraméthyle-1-,1-,3-,3-disiloxane, selon le brevet US-B-3 814 730 (catalyseur de Karstedt). D'autres complexes du platine sont décrits dans 15 les brevets US-B-3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972.

Ce composant comportant le catalyseur comprend généralement en outre un POS de type A à fonctions de réticulation *Fa* : Si-alcényle, de préférence Si-Vinyle.

L'autre composant, sans catalyseur comprend au moins un POS de type B à fonctions de réticulation *Fb* : Si-H.

20 Généralement, les POS de type A et les POS de type B comprennent au moins deux groupements Si-Vi et Si-H respectivement par molécule, de préférence en  $\alpha,\omega$  pour les POS de type A ; au moins l'un des deux devant comprendre au moins trois fonctions de réticulation par molécule.

25 Ces systèmes bi-composants peuvent également comporter un inhibiteur du platine permettant aux composants de ne réticuler qu'une fois mélangés ensemble, éventuellement en ayant été chauffés. Comme exemples d'inhibiteurs on peut citer : les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques, substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré, la pyridine, les phosphines et les phosphites organiques (Irgafos® P-EPQ, par exemple), les amides insaturés, les 30 maléates alkylés, et les alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874).

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui ne réticulent qu'après avoir été chauffés.

35 Les compositions silicones réticulables ou durcissables en élastomères par polycondensation à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 100°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes monocomposants (c'est-à-dire comprenant un seul emballage) ou de systèmes bi-

composants (c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi).

Dans les systèmes bi-composants, l'un des composants comprend en particulier un POS de type C présentant des extrémités réactives  $F_c$  notamment hydroxydiméthylsiloxyle, l'autre composant comportant le catalyseur de la réaction de polycondensation. Ce catalyseur peut être un composé métallique, comme par exemple un composé organique de l'étain. Ce composant comportant le catalyseur peut comprendre également un agent réticulant  $D$  porteur de fonctions  $F_d$  aptes à réagir avec les fonctions réactives  $F_c$  du POS C.

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui réticulent à température ambiante, en présence d'humidité.

Dans le cas des compositions anti-mousses à base de silicones non réactifs, les charges mises en œuvre sont des charges particulières du type de celles évoquées ci-dessus pour les compositions élastomères. Ces charges agissent au travers de leur caractère indéformable, leur géométrie et leurs dimensions ainsi que par l'intermédiaire des interactions qu'elles échangent avec le milieu environnant.

La préparation de suspensions concentrées (empâtages) de charges particulières renforçantes dans des huiles silicones réactives ou non, destinées à produire des élastomères réticulables ou des compositions silicone anti-mousse, est une étape des procédés d'élaboration des compositions élastomères largement répandue dans le domaine des élastomères silicones.

Les charges particulières renforçantes les plus connues sont à base de silice de pyrogénéation, mais des substances telles que la silice de précipitation, l'oxyde de titane, par exemple, peuvent également être utilisées dans certains cas. Ces charges ont une surface spécifique BET d'au moins  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  jusqu'à généralement  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce sont des poudres ultrafines qui peuvent être dispersées dans des huiles silicones. Cette dispersion pose des problèmes de mélange de la charge pulvérulente avec l'huile et l'on doit particulièrement veiller à obtenir une distribution uniforme de la charge dans la suspension.

Une autre difficulté à surmonter est liée à la rhéologie des suspensions préparées. En effet, il est clair que l'introduction dans l'huile silicone d'une charge particulière pulvérulente de très faible granulométrie, induit nécessairement une augmentation notable de la viscosité. Or cette caractéristique, bien qu'elle soit associée à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques pour les élastomères silicones comprenant la suspension comme matière première, est préjudiciable à la manipulation et au façonnage de la suspension et des compositions silicones en contenant. Il est en effet plus commode de manipuler pour le moulage, l'extrusion, l'enduction ou le façonnage, des compositions

fluides qui se prêtent aisément au pompage, à l'écoulement ou au mélange avec des additifs fonctionnels, entre autres.

Concernant les anti-mousses, des compositions fluides sont généralement recherchées ; l'utilisation d'un intermédiaire de fabrication consistant en une suspension concentrée conforme à l'invention décrite ci-après, est un moyen d'atteindre cet objectif.

Ces problèmes liés à la manipulation des charges renforçantes et à la très grande viscosité des empâtages les contenant, engendrent un troisième inconvénient majeur d'ordre économique lié à la complexité des matériels à utiliser.

La problématique ici considérée peut donc se résumer comme étant la recherche d'un nouveau procédé de préparation de suspensions de charges particulières fines dans les huiles silicones :

- qui conduise à des suspensions homogènes et ayant une fine distribution des particules dans la matrice silicone,
- qui procure une adaptation de la rhéologie de la suspension aux contraintes de manipulation ("*processabilité*"),
- qui permette d'obtenir in fine des elastomères réticulés présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes,
- et qui soit économique.

20

On connaît un certain nombre de procédés de préparation de suspensions de charges particulières fines dans les huiles silicones couplé à un traitement de compatibilisation de la charge particulaire fine (silice). Ce traitement est destiné à rendre la charge renforçante -de préférence silicique- compatible avec la phase silicone. En effet, ce type de charge plutôt hydrophile, gagne à devenir hydrophobe pour pouvoir exercer au mieux sa fonction de renforcement mécanique de la matière silicone, une fois réticulée.

25

Il existe principalement deux types d'agents de compatibilisation :

- ceux à base d'HexaMéthylDisilaZane (HMDZ),
- et ceux à base d'halogénosilanes (chlorosilanes).

30

Ce traitement de compatibilisation peut intervenir avant et/ou pendant et/ou après l'incorporation de la charge (e.g. silice) dans les huiles polyorganosiloxanes.

35

De nombreux documents brevets se rapportent à la préparation de suspensions de silice traitée HMDZ dans une matière silicone polyorganosiloxanique.

Il en est ainsi pour les références suivantes:

- La demande de brevet français FR-A-2 320 324 décrit un procédé de distribution homogène dans des huiles polyorganosiloxaniques, d'une charge à base de silice de pyrogénéation fortement dispersée et de surface spécifique BET d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g. Ce procédé est caractérisé en ce que la charge est traitée durant l'incorporation, en présence d'eau, par un agent de compatibilisation (hexaméthylidisilazane). Ce traitement de comptabilisation de la silice avec l'huile silicone peut être qualifié de "précoce" puisque l'HMDZ est présent dès la mise en contact de la silice de combustion renforçante avec cette huile silicone.
- La demande de brevet européen EP-A-0 462 032 décrit un procédé de préparation d'un empâtage utilisable notamment dans des compositions réticulables par réaction de polyaddition. Dans ce procédé, le traitement de compatibilisation à l'aide d'hexaméthylidisilazane, intervient après l'incorporation de la silice dans l'huile silicone. Ce mode de traitement est ici qualifié de "tardif".
- Le brevet américain US-B-4 785 047 divulgue un traitement mixte de comptabilisation, à la frontière entre les traitements précoces et tardifs évoqués ci-dessus. Ce brevet concerne plus précisément un procédé de préparation d'élastomères silicones transparents.
- Les demandes de brevet PCT WO-A-98/58997 et WO-A-00/37549 concernent des procédés de préparation d'empâtages comportant des huiles silicone réactives par polyaddition et polycondensation, respectivement, dans lesquels on introduit une première fraction d'HMDZ (moins de 8 % du total) avant la mise en présence de l'huile silicone/silice de combustion en poudre et le reste de l'HMDZ après.
- La demande de brevet PCT WO-A-02/44259 divulgue la préparation d'une suspension de silice de précipitation dans une huile silicone, cette suspension étant utilisable pour produire des silicones réticulables par polyaddition ou par polycondensation (élastomères RTV). La silice de précipitation est traitée à l'aide d'hexaméthylidisilazane (HMDZ) introduit en deux fractions (15 et 85 %) dans une huile silicone réticulable. La première fraction est d'abord mise en contact avec la silice de précipitation et l'eau.

S'agissant des préparations de compositions silicones comprenant une charge silicique rendue hydrophobe à l'aide de chlorosilanes, on peut citer les documents brevets suivants :

- 5    ◦ Le brevet US-B-3 122 520 divulgue l'hydrophobisation de silice, consistant à mettre en présence une bouillie aqueuse de silice avec de l'HCl et à chauffer ce mélange entre 50 et 250° C (pH proche de 0). Sont ajoutés ensuite l'alcool isopropylique et l'héxaméthyl-
- 10    ~~disiloxane. L'alcool isopropylique ou tout autre solvant organique non miscible à l'eau,~~ permet le transfert de la silice "*hydrophobisée*" dans une phase organique. La phase aqueuse ~~est séparée de la phase organique et on termine l'élimination de cette phase~~ aqueuse par une étape de dévolatilisation.
- 15    ◦ Le document WO-A-01/14480 enseigne la présence d'un agent de couplage (a) (e.g.  $\text{Me}_2\text{ViSiCl}_2$ ) et d'un composé (b) hydrophobisant organométallique (e.g.  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ). L'alcool isopropylique, l'HexaMéthylDiSiloxane (HDMS ou  $\text{M}_2$ ) ou le toluène font également partie des réactifs en plus de la bouillie de silice aqueuse. La température est également augmentée (65° C).
- 20    ◦ Le contenu du document WO-A-01/12730 est comparable à celui du document WO-A-01/14480. L'hydrophobisation de silice sous forme de bouillie aqueuse est réalisée à pH acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou HCl), en présence d'isopranoal, d'HMDS avec un chauffage à 60-70°C. Les particules de silice précipitée hydrophobisées sont ensuite transférées dans une phase organique à base d'hexane par exemple. Le but est d'avoir 2 à 15 OH /nm<sup>2</sup>, une mouillabilité méthanol de 15 à 45 % et, après neutralisation, une teneur en carbone
- 25    réduite (proche de 0) et un pH compris entre 3 et 10 et une blancheur  $\text{M}_1$  inférieure à 0,4 %.
- 30    ◦ Le document EP-A-1 048 696 (= US-B-6 184 408) concerne un procédé pour la préparation de silice précipitée, dans lequel cette silice précipitée est mélangée à de l'alcool isopropylique, à de l'eau, à de l'HMDS, puis à de l'HCl concentré et enfin à nouveau à de l'alcool isopropylique. Après trois heures de mélange à température ambiante, on met en œuvre du toluène dans lequel s'opère le transfert de la silice précipitée hydrophobisée.
- 35    L'HDMS peut être remplacée par le  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .

Le document US-B-5 919 298 divulgue le traitement de silice de combustion avec de l'HMDS, de l'HCl, de l'eau et de l'isopropanol. L'hydrophobisation s'effectue à température ambiante. Ce brevet divulgue également le remplacement de l'HMDS par une combinaison hexenyldiméthylchlorosilane et diméthyldichlorosilane, avec une mise en œuvre ultérieure d'hexane pour effectuer le transfert de la silice hydrophobisée dans une phase organique.

Dans le document WO-A-99/36356, la silice mise en œuvre est sous forme de bouillie aqueuse et le milieu réactionnel comprend du  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  en plus de l'isopropanol et de l'HCl. Le transfert s'effectue dans l'heptane. L'hydrophobisation est réalisée à température ambiante.

Dans tous ces documents illustrant la voie chlorosilane pour le traitement de compatibilisation, la silice de renforcement "*hydrophobisée*" est isolée sous forme de poudre, pour être stockée dans cet état et incorporée ensuite dans une matière silicone comprenant des huiles polyorganosiloxaniques réticulables. Il ne s'agit donc pas de procédés continus de préparation de compositions silicones chargées en silice hydrophobe, intégrant aussi bien le traitement d'hydrophobisation que le mélange de cette silice avec des matières silicones polyorganosiloxaniques.

Ces procédés connus ne sont donc pas des plus économiques, en raison de leur complexité (nombreuses manipulations) et des importantes quantités d'énergie qu'ils requièrent pour la mise sous forme de poudres de la silice hydrophobe et pour le mélange de ces poudres avec des huiles polysiloxaniques, qui peuvent être relativement visqueuses.

Le brevet américain US-B-5 942 590 décrit la préparation d'un gel de silice dans lequel est incorporée une silice colloïdale, ce gel de silice étant rendu hydrophobe par traitement avec du diméthyldichlorosilane à pH 5,5. Selon cette préparation, un hydrogel de silice est préparé à partir de silicate de sodium et d'eau acidifiée avec HCl. De la silice colloïdale est ajoutée à cet hydrogel, et on ajuste le pH de la solution ainsi obtenue à 2,5. Le passage du pH de 2,5 à 5,5 et l'ajout d'une solution de silicate de sodium entraîne la transformation de la suspension de silice en gel de silice. Après élimination d'une partie de l'eau par chauffage à reflux sous agitation pendant deux heures, le gel de la silice est additionné d'isopropanol et de diméthyldichlorosilane. Cet ajout est suivi d'une étape de chauffage au cours de laquelle la silice est fonctionnalisée par le diméthyldichlorosilane. Après élimination d'eau, d'HCl et d'isopropanol par décantation, une silice hydrophobe est récupérée dans le toluène. Ce dernier est ensuite éliminé par

dévolatilisation thermique, pour obtenir un gel hydrophobe sec. Le diméthylchlorosilane peut être remplacé par l'hexaméthyl-disiloxane ( $M_2$ ).

Ces gels secs de silice hydrophobes peuvent être utilisés comme charge de renforcement dans des compositions élastomères silicone.

5 Le passage obligatoire par un gel de silice hydrophobe sec est un inconvénient notable du contenu technique du document. En effet, cela sous-tend un traitement thermique coûteux, qui rend le procédé plus complexe. En outre, il doit être souligné que les ajustements de pH prévus dans le procédé selon l'US-B-5 942 590, ne sont pas facile à  
10 mettre en œuvre dans un procédé industriel. De plus, ils sont susceptibles de générer des sels gênants notamment du fait qu'ils induisent de l'instabilité, qu'ils sont porteurs d'une hydrophilie résiduelle et qu'ils peuvent nuire à la transparence du matériau.

Dans un tel contexte technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé économique de préparation d'une suspension d'une  
15 charge particulaire traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation à base d'aminosilanes ou d'halogénosilanes, dans une huile silicone, cette suspension pouvant être utile comme matière première pour l'élaboration :

- de compositions silicones bicomposantes, voire monocomposantes, réticulables notamment par polyaddition, polycondensation ou  
20 déshydrogénécondensation, en élastomères silicones,
- ou de compositions silicone anti-mousse.

Ce procédé se doit de satisfaire au cahier des charges suivant :

- couplage dans une seule et même séquence de fabrication du traitement  
25 de compatibilisation de la silice notamment à l'aide d'aminosilanes ou d'halogénosilanes et mélange de la silice avec une matière silicone polysiloxanique susceptible d'être utilisée directement comme matière première pour la préparation de compositions silicones réticulables,
- uniformisation et homogénéisation de la distribution de la charge dans  
30 l'huile silicone,
- optimisation de la dispersion,
- viscosité adaptée à la manipulation et à la transformation de la suspension,
- propriétés mécaniques des élastomères résultants d'un niveau  
35 acceptable, ou propriétés anti-mousse de qualité,
- coût réduit.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'une suspension charge renforçante/huile silicone pour élastomères, qui soit adaptée à des matières (huiles) silicone ayant une grande longueur de chaîne (par exemple ayant au moins 100 motifs D -cf nomenclature infra-) et donc visqueuses et difficiles à malaxer même dans des malaxeurs de forte puissance.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de ~~préparation d'une suspension charge renforçante/huile silicone pour élastomères, qui soit~~ simple à mettre en oeuvre et applicable à l'échelle industrielle.

10 ~~Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé performant~~ et direct d'obtention d'une suspension de charge renforçante dans une huile silicone pour élastomères, ce procédé étant du type de celui visé dans les objectifs susmentionnés.

~~Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention~~ d'une composition silicone, réticulable par polyaddition ou polycondensation voire déshydrogénécondensation, pour former un élastomère et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention d'une composition silicone anti-mousse et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

20 Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, selon un premier mode de mise en oeuvre, un procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulière silicique, dans une matière silicone (MS) comprenant :

25 > *MS<sub>1</sub> polyaddition*:

▪ au moins un polyorganosiloxane POS de type A porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type B, ce POS A étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

30 ▪ et au moins un POS de type B porteur de fonctions de réticulation *Fb* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fa* alcényles du ou des POS A ;

○ *et/ou MS<sub>2</sub> polycondensation* :

35 ▪ au moins un POS de type C porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec des fonctions de réticulation *Fc* de ce POS C ou d'autres POS C, et avec des fonctions de

réticulation d'au moins un réticulant  $D$ , ce POS  $C$  étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS ( $E$ ) non réactif ;

➤ et/ou  $MS_3$  polydéshydrogénécondensation :

5      □ au moins un POS de type  $C'$  porteur de fonctions de réticulation hydroxyles  $Fc'$  et/ou de fonctions  $OR'$  ( $R' =$  alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions  $Fc'$ , ces fonctions de réticulation  $Fc'$  étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation  $Fb'$  ( $SiH$ ) d'au moins un POS de type  $B'$ , ce POS  $C'$  étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS ( $E$ ) non réactif ;

10      □ et au moins un POS de type  $B'$  porteur de fonctions de réticulation  $Fb'$  ( $SiH$ ) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation  $Fb'$   $OH$  ou  $OR'$  du ou des POS  $C'$  ;

➤ et/ou  $MS_4$  :

□ ou au moins un POS ( $E$ ) non réactif ;

15

• cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation et/ou par déshydrogénécondensation ou des compositions silicone anti-mousse ;

20 • ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels une suspension aqueuse de charge particulaire silicique est rendue hydrophobe par traitement à l'aide d'au moins un réactif halogéné, ce traitement comprenant un transfert de la silice rendue hydrophobe dans une phase non aqueuse et au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'eau ;

• l'agent de compatibilisation ( $AC$ ) étant :

25      ~  $AC$  I (Voie I) : soit sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyl-tétraméthylidisilazane étant particulièrement préféré ;

30      ~  $AC$  II (Voie II) : soit sélectionné parmi les halogénosilanes  $R^c$ -substitués avec  $R^c =$  hydrogéné, alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, et  $R^c$  étant éventuellement substitué (de préférence halogéné), de préférence parmi les chlorosilanes  $R^c$ -substitués et leurs mélanges ;

ledit procédé étant caractérisé :

35 1. en ce que :

➤ selon la voie I :

Ia)-- la charge particulaire est sélectionnée dans le groupe des silices de précipitation,

5

Ib)-- l'agent de compatibilisation (*AC.I*) ajouté en une ou plusieurs fractions quantitativement et/ou qualitativement identiques ou différentes entre elles, dans le milieu de préparation,

10

Ic)-- le mélange de tout ou partie de la *MS*, de la charge, d'eau, et de l' *AC* ou des *AC*, est réalisé éventuellement en partie à chaud et en faisant en sorte que la quantité d'eau soit telle que le ratio pondéral  $r = (\text{eau} / \text{eau} + \text{silice}) \times 100$  se définisse comme suit:  $40 \leq r \leq 99$ , de préférence  $60 \leq r \leq 90$ ,

15

Id)-- éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau relarguée et des sous-produits de la réaction de *AC.I* avec *MS* et avec la charge,

Ie)-- éventuellement on élimine les espèces volatiles, de préférence à chaud sous courant gazeux ou sous vide,

20

If)-- et on refroidit si nécessaire,

➤ selon la voie II :

IIa)-- on prépare ou on met en œuvre une suspension aqueuse de silice comprenant :

25

- de la silice,
- de l'eau éventuellement acidifiée,
- au moins un stabilisant de liaisons hydrogène,

de préférence en faisant en sorte que le pH de cette suspension soit  $\leq 2$ , de préférence  $\leq 1$ ,

30

IIb)-- éventuellement, on incorpore une partie de la matière silicone *MS*, dans la suspension aqueuse de silice obtenue à l'issue de l'étape IIa),

35

IIc)-- on greffe sur la silice des motifs hydrophobes formés par des motifs  $\equiv \text{Si}-(\text{R}^c)_{1 \text{ à } 3}$  avec  $\text{R}^c =$  hydrogène, alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , aryle, ces groupements  $\text{R}^c$  étant éventuellement substitués (de préférence halogénés), en

mettant cette silice en présence d'*AC II* de type halogénosilanes agissant à titre de précurseurs de ces motifs et en laissant réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud,

5

~~II d)~~-- on fait en sorte que s'opère le transfert de la silice greffée par des motifs hydrophobes, de la phase aqueuse vers la phase non aqueuse,

10

~~II e)~~-- éventuellement on soutire au moins une partie de la phase aqueuse et des sous-produits de réaction,

~~II f)~~-- on refroidit si nécessaire,

~~II g)~~-- éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non-aqueuse,

15

~~II h)~~-- on mélange la totalité ou le reste de la matière silicone *MS* avec la charge désormais hydrophobe,

~~II i)~~-- on évapore l'eau résiduelle,

20

~~II j)~~--et on recueille une huile constituée par une suspension de charge particulaire hydrophobe dans une matière silicone réticulable, de préférence sans jamais être passé par une silice hydrophobe séchée,

25

les voies I & II conduisant à une huile (ou empâtage) constituée par une suspension de charge particulaire hydrophobe dans une matière silicone réticulable,

2. et en ce que l'on met en œuvre au moins un autre agent de compatibilisation (*AC III*) choisi dans le groupe comprenant :

30

(i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$  ;

(ii) les résines siloxaniques ;

(iii) les silanes ;

35

(iv) et leurs mélanges ;

à l'exclusion :

- des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- dès amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

~~Selon un deuxième mode de mise en œuvre de l'invention, l'agent de compatibilisation (AC III) est choisi dans le groupe comprenant :~~

- 10 (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$ ;
- (ii) les résines siloxaniques ;
- 15 (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

avec la condition C1 selon laquelle si  $AC = AC I$  et si  $AC III$  comprend au moins un POS  $\alpha\omega$ -dihydroxylé (i),

20 alors ce dernier est associé avec au moins un élément des sous-groupes (ii) à (iii);

et sans exclusion :

- des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- 25 ▫ des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

30 Selon un troisième mode de mise en œuvre de l'invention, l'agent de compatibilisation (AC III) est choisi dans le groupe comprenant :

- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$ ;
- 35 (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

avec la condition C2 selon laquelle si  $AC = AC I$ , alors  $AC I$  est différent de tout agent de compatibilisation sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, en particulier les disilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane;

et sans exclusion :

- 5 ☐ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- 10 ☐ des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- ☐ et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

15 Selon un quatrième mode de mise en œuvre de l'invention, l'agent de compatibilisation ( $AC III$ ) est choisi dans le groupe comprenant :

- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$  ;
- 20 (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges.

25 Cet agent de compatibilisation ( $AC III$ ) est associé à au moins un catalyseur de condensation sélectionné de préférence parmi :

- ☐ les bases fortes, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : KOH, LiOH, NaOH et leurs mélanges ;
- ☐ les sels métalliques, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : les sels d'étain, les sels de titane et leurs mélanges ;
- 30 ☐ les sels d'acide triflique ;
- ☐ et leurs mélanges.

Ce quatrième mode de réalisation ne prévoit pas l'exclusion :

- 35 ☐ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- ☐ des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;

et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

Il est du mérite des inventeurs, après de nombreuses recherches et expérimentations, d'avoir découvert de nouveaux agents de compatibilisation AC III qui  
 5 améliorent sensiblement la cohésion et l'homogénéité de la suspension silice-hydrophobe/huile silicone et donc in fine les fonctions de renfort-mécanique assurées par la charge au sein du silicone.

Il était d'autant moins évident d'envisager l'usage d'AC III que de tels agents de compatibilisation conduisent à des silices parfaitement bien traitées, qui ne nécessitent pas  
 10 de post-traitement.

Les avantages de ce nouveau procédé d'élaboration de suspensions siliciques, sont notamment :

♦ réduction significative du coût;

♦ mise en œuvre facile;

15 ♦ obtention de suspensions douées de qualités rhéologiques et d'un comportement viscoélastique appropriés (pas ou faible seuil d'écoulement avec une viscosité ajoutée en fonction de la teneur en silice et de la viscosité des huiles mises en œuvre); en particulier, elles ont une fluidité stable dans le temps et adaptée aux opérations de manipulation et de  
 20 transformation, telles que le pompage, l'acheminement, le mélange, le façonnage, le moulage, l'extrusion, etc..., et ce y compris pour des huiles silicones longues et donc déjà visqueuses en elles même;

♦ mise en œuvre -débullage- facilité pour les compositions élastomères préparées à partir de ces suspensions;

25 ♦ et de surcroît, transparence améliorée des compositions élastomères préparées à partir de ces suspensions.

L'un des intérêts majeurs de l'invention est que cet acquis économique ne se fait pas au détriment des autres avantages du procédé et des propriétés mécaniques finales  
 30 de l'élastomère réticulé ou des propriétés anti-mousse, selon le cas.

Au sens de l'invention, l'éventualité attachée dans la voie II à l'étape IIe) de soutirage de la phase aqueuse s'interprète comme suit :

35 - pour une composition silicone élastomère, l'étape IIe) est obligatoire et elle est même parachevée par une dévolatilisation (distillation) pour éliminer en totalité les volatils dont l'eau;

- pour une composition silicone anti-mousse, on peut éventuellement s'affranchir d'éliminer les espèces volatiles dont l'eau, en vue d'une émulsification ultérieure.

5 Toujours dans la voie II, par "silice hydrophobe séchée", on entend au sens de la présente invention et dans tout le présent exposé, une silice hydrophobe comportant moins de 10 % d'extractibles non fixés sur la silice hydrophobe. Le terme "extractibles" désignant:

- 10 ☐ soit des produits volatils éliminables de la silice hydrophobe, par traitement d'une heure à 150°C, à pression atmosphérique normale ;
- ☐ 15 soit des produits extractibles de la silice hydrophobe par contact avec un solvant des silicones (e.g. hexane, cyclohexane, heptane, CCl<sub>4</sub>, octane, dichlorométhane, toluène, méthyléthyl-cétone, méthylisobutylcétone, white spirit, xylène), à raison de 5 et 30 % en poids de silice hydrophobe par rapport au solvant, pendant au moins 8 jours, sous agitation, à 25 °C et sous pression atmosphérique normale.

20 Un autre point à noter s'agissant de la voie II est qu'il peut être intéressant de prévoir un pH par exemple inférieur ou égal à 2, de préférence à 1, au moins lors de l'étape IIa).

25 Selon une modalité préférée de l'invention, l'agent de compatibilisation AC III est incorporé après l'AC I ou l'AC II, de préférence après le soutirage de tout ou partie de la phase aqueuse, pour autant que ledit soutirage intervienne.

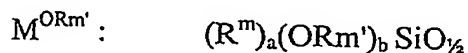
30 Concernant les AC III (i), les POS  $\alpha\omega$ -dihydroxylés plus spécialement retenus sont les polydialkylsiloxanes  $\alpha\omega$ -bis(dialkylhydroxysiloxy), à chaînes courtes, par exemple de poids moléculaire inférieur ou égal à 1000g/mole. Les substituants alkyles de ces POS sont préférablement des alkyles en C1-C6 et plus préférablement encore des méthyles.

35 Concernant les AC III (ii), il est tout d'abord précisé que par "résine siloxanique", on entend au sens de l'invention une résine comprenant des motifs siloxy Q et/ou T et éventuellement des motifs siloxy M et/ou D et/ou Q<sup>ORq</sup> et/ou T<sup>ORt</sup> et/ou M<sup>ORni</sup> et/ou D<sup>ORD</sup>.

Les règles de nomenclature suivantes sont adoptées dans le présent exposé pour les motifs siloxy :



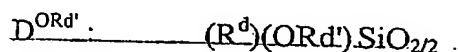
avec  $R^m =$  hydrogène, alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, ces groupements  $R^m$  étant éventuellement substitués (de préférence halogénés)



avec  $R^m$  tel que défini supra et  $a+b=3$  et  $Rm' = H$  ou radical de même définition que  $R^m$



avec  $R^d$  ayant la même définition que celle donnée supra pour  $R^m$

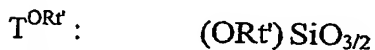


avec  $R^d$  tel que défini supra et  $Rd' = H$  ou radical de même définition que  $R^m$

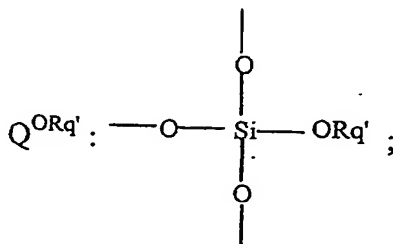
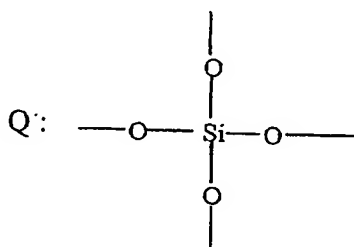
15



avec  $R^t$  ayant la même définition que celle donnée supra pour  $R^m$



20 avec  $Rt' = H$  ou radical de même définition que  $R^m$



avec  $Rq' = H$  ou radical de même définition que  $R^m$ .

25

En outre, les résines siloxaniques AC III (iii) plus spécialement retenues sont les résines MQ,  $MM^{ORM'}$ Q,  $MQQ^{ORQ'}$  ou  $MM^{ORM'}$   $QQ^{ORQ'}$ .

Avantageusement, *AC III* est ajouté à hauteur de 0,5 à 40 % en poids, de préférence 0,5 à 40 % en poids par rapport à la quantité de charge particulaire silicique mise en œuvre dans la suspension.

5 Il est intéressant de noter les quantités d'*AC III* utilisées sont relativement faibles pour un effet très-significatif d'amélioration des propriétés de "l'empâtage" silice-dans-huile silicone obtenu.

10 C'est le cas notamment pour *AC III* (i) = POS  $\alpha,\omega$ -dihydroxylé court (poids moléculaire  $\leq 1000$  g/mole) qui, pour des taux de silice sensiblement identiques, permet par exemple de diviser au moins par 5 la viscosité des empâtages.

L'invention vise également un traitement destiné à rendre la silice hydrophobe, lequel traitement étant susceptible d'être mis en œuvre dans le procédé de préparation d'une suspension d'une charge (par ex. silicique) dans une silicone.

15 Ce procédé est caractérisé en ce que, selon la voie II :

IIa') on met en présence :

- 20     ▪ une suspension aqueuse de silice comprenant 100 parties en poids sec de silice, éventuellement acidifiée à l'aide de 20 à 60 (de préférence de 30 à 50) parties en poids d'au moins un acide, sachant que le pH de la phase non aqueuse de préférence est  $\leq 2$ , et plus préférentiellement encore  $\leq 1$ ,
- 25     ▪ 0 à 500 (de préférence 0 à 300) parties en poids d'un précurseur de résine silicone siloxanique, de préférence du silicate de sodium,
- 5 à 500 (de préférence de 10 à 200) parties en poids d'un stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène non aqueux,
- 5 à 500 (de préférence de 10 à 200) parties en poids sec d'au moins un halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes formés par des motifs -Si-(R<sup>c</sup>)<sub>1 à 3</sub> avec R<sup>c</sup> = hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, ces groupements R<sup>c</sup> étant éventuellement substitués (de préférence halogénés),
- 30     ▪ 40 à 2000 (de préférence de 50 à 800) parties en poids de matière silicone MS,

IIb') on chauffe le milieu réactionnel ainsi obtenu,

IIc') éventuellement on refroidit,

35 II'd') on soutire la phase aqueuse et des sous-produits de réaction,

IIe') on récupère la phase non aqueuse comprenant la silice désormais hydrophobe,

IIf') éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse,

IIg') éventuellement on élimine le liquide de la phase non aqueuse pour récupérer la silice hydrophobe sous forme pulvérulente.

5 Cette succession d'opérations permet d'optimiser le greffage de motifs  $\equiv\text{Si-R}^c$  hydrophobes sur la silice.

Avantageusement, dans la voie II, on peut fait intervenir lors de l'étape IIa), au moins un précurseur de résines siloxaniques (notamment MQ) telles que définies ci-dessus. Ce précurseur est de préférence un silicate, et plus préférentiellement encore un silicate de sodium.

10 Le précurseur de telles résines siloxaniques (préférentiellement un silicate de sodium) se transforme en acide polysilicique en présence d'eau acidifiée à un pH de préférence  $\leq 2$ . Cet acide forme un réseau de motifs Q qui s'agrègent sur la silice initialement mise en œuvre. La fonctionnalisation ("hydrophobation") de réseau à l'aide d'AC II intervient ensuite.

15 On obtient ainsi une phase silicone contenant de la résine siloxanique avec un coeur Q de forte taille. La phase aqueuse est dénuée de toute trace de silice.

Le précurseur de résines siloxaniques est mis en œuvre à raison de 20 à 60 de préférence 30 à 50 % en poids par rapport à la charge particulière mise en œuvre.

20 En pratique, le précurseur de résines siloxaniques peut être dans la forme d'une solution aqueuse.

Les conditions de formation de résines siloxaniques sont avantageusement les suivantes : celles conformes au contenu technique des brevets US-B-2,676,182 et US-B-2,814,601.

25 Suivant une variante intéressante du procédé selon l'invention; on greffe sur la silice des motifs fonctionnels autres que les motifs hydrophobes, en mettant cette dernière en présence d'halogénosilanes précurseurs de ces greffons fonctionnels.

30 Les fonctions susceptibles d'être procurées à la silice par ces motifs sont par exemple les suivantes : bactéricide, bactériostatique, chromophore, fluorescence, "anti-fouling", modificateur d'indice de réfraction, couplage avec le réseau silicone (e.g. halogéno-alcoxy-alcényl-silane, ... et leurs associations.

Pour parfaire le procédé selon l'invention, les conditions les plus appropriées se sont avérées être celles consistant à choisir :

- 35
- une ou des silice(s) de précipitation, se présentant de préférence essentiellement sous forme de bouillie et dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g,

- et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.s.

5 On donne ci-après plus de détails sur les silices de précipitation préférées conformément à l'invention.

Classiquement, une silice de précipitation résulte d'une succession d'opérations qui peuvent être par exemple :

- précipitation de la silice en phase aqueuse par acidification, par addition d'acide sur un
- 10 pied de cuve de silicate ou par addition simultanée totale ou partielle d'acide et de  
silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate,
- filtration permettant de récupérer une phase enrichie en silice,
- éventuellement ~~délitage du filtrat de~~ silice précipitée pour ~~préparer une suspension~~
- 15 aqueuse facilement manipulable,
- éventuellement séchage de la silice précipitée,
- éventuellement broyage et/ou compactage de la poudre de silice précipitée,
- et éventuellement ensachage de la silice précipitée en poudre ainsi obtenue.

20 La préparation de silice précipitée utilisée dans le cadre de l'invention, est décrite dans les documents EP-A-0 520 862, WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128.

Ainsi, la silice précipitée mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut se présenter sous forme de poudre ou de sous forme de bouillie aqueuse prélevée au stade de la filtration ou du délitage.

25 Au sens de l'invention, le terme "poudre" employé pour qualifier la silice précipitée, désigne de la silice précipitée à l'état solide, se présentant en général sous forme pulvérulente ou sous forme de granulés ou de billes sensiblement sphériques.

30 Suivant une caractéristique préférée de l'invention, on choisit une ou des silice(s) de précipitation dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25° C de la suspension (empâtage) soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence à inférieure ou égale à 150 Pa.s. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987.

Avantageusement, la charge de silice de préférence (de précipitation) représente de 10 à 50 % en poids de la suspension. En pratique, cette charge est de l'ordre de  $30 \pm 10$  % en poids.

5        Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène est choisi parmi les solvants organiques, de préférence dans le groupe comprenant les alcools (en particulier l'alcool isopropylique, l'éthanol et le butanol), les cétones (en particulier la MéthylIsoButylCétone : MIBK), les amides (en particulier la DiMéthylACétamide : DMAC), les alcanes (en particulier la  
10    tétrahydrofuranne : THF) et leurs mélanges.

Il peut être noté que l'acidification de la suspension aqueuse (phase aqueuse) qui intervient éventuellement dans le procédé selon l'invention, est plutôt réalisée à l'aide d'un acide, de préférence d'un acide minéral, et plus préférentiellement encore un acide est  
15    choisi dans le groupe comportant : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et leurs mélanges.

Un autre moyen que l'apport extérieur d'acide pour maintenir le pH de la suspension aqueuse (phase aqueuse) en dessous de la limite requise, consiste en la formation in situ d'acide -de préférence d'HCl- par réaction de l'halogénosilane précurseur  
20    de motifs hydrophobes, avec l'eau.

De préférence, la matière silicone MS comprend au moins un oligoorganosiloxane, de préférence un diorganosiloxane, et plus préférentiellement encore l'hexaméthylidisiloxane (M<sub>2</sub>).

25    L'(ou les)oligoorganosiloxane(s) de la MS peut (peuvent) être associé(s) à un ou plusieurs polyorganosiloxanes (POS) de tous types, notamment A,B,C,D,E tels que visés supra et définis plus en détails infra.

Au sens de l'invention, le terme "oligoorganosiloxane" désigne un oligomère siloxanique comprenant de 2 à 10 unités siloxy de type M, D, ou T, telles que définies supra, tandis  
30    qu'un polyorganosiloxane désigne un polymère en comprenant de 11 à 10000, de préférence de 100 à 5000.

La matière silicone MS de nature oligoorganosiloxanique correspond préférentiellement à la première fraction éventuellement mise en œuvre, lors de l'étape IIb) du procédé selon  
35    l'invention de préparation d'une suspension de silice dans une huilesilicone.

Suivant une caractéristique préférée mais non limitative, l'halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes est un alkylhalogénosilane, de préférence un alkylchlorosilane, et plus préférentiellement encore un méthylchlorosilane.

5 Cet alkylhalogénosilane est très avantageusement un bloqueur de type monosilane, par exemple le  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ . Ce bloqueur limite la croissance de la silice, voire de la résine siloxanique issue du silicate de préférence de sodium, mis en œuvre à l'étape IIa) ou IIa').

Conformément à l'invention, il n'est pas exclu de prévoir en complément ou en remplacement du (ou des) bloqueur(s) préféré(s) susvisé(s), un ou plusieurs  
10 halogénosilane(s) différent(s) et choisi(s) dans le groupe comprenant :

- les dialkyldihalogénomonomosilanes par exemple  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,
- les dialkylhydrogénomonomosilanes par exemple  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ ,
- les alkylhydrogénomonomosilanes par exemple  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,
- les alkylalcényldihalogénomonomosilanes par exemple  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiCl}_2$ ,
- 15 ▪ les dialkylalcényldihalogénomonomosilanes par exemple  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiHCl}$ ,
- les alkyltrihalogénomonomosilanes par exemple  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_3$ ,
- les hydrogénomonomosilanes par exemple  $\text{HSiCl}_3$ ,
- les alcényltrihalogénomonomosilanes par exemple  $\text{ViSiCl}_3$ ,
- et leurs mélanges.

20

L'alkyle peut être un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , l'alcényle un alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ . Les substituants alkyle, alcényle ou hydrogène peuvent être associés ou remplacés par un aryle. Ces groupements alkyles, alcényles, ou aryles peuvent être éventuellement substitués (de préférence halogénés).

25 L'alkyle et l'halogène préférés sont le méthyle et le chlore respectivement et l'alcényle est de préférence Vi = vinyle.

Pour plus de détails sur la voie I de préparation d'une suspension de silice hydrophobe dans une huile silicone, on se référera au WO-A-02/44259 dont le contenu est  
30 intégralement incorporé au présent exposé.

En pratique, le procédé selon la voie II peut par exemple consister essentiellement à utiliser une poudre de silice précipitée et à mettre en œuvre les opérations suivantes :

- 35
- on introduit dans l'enceinte agitée de préparation, les produits concernés dans l'ordre suivant :

1. la suspension aqueuse de silice, éventuellement en plusieurs fractions, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence constitué par de l'alcool isopropylique-, éventuellement un acide -de préférence HCl- ;
- 5 2. un halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes :  $-\text{Si}(\text{R}^c)_{1 \text{ à } 3}$  avec  $\text{R}^c$  tel que défini supra et correspondant par-exemple à un-alkyle-en-  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ou un alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , - et plus préférentiellement encore à  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  ;
- 10 3. une partie de la MS constituée par au moins un oligoorganosiloxane - de préférence l'hexaméthylidisiloxane ( $\text{M}_2$ )- ;
  - on chauffe à une température voisine de la température de reflux du stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence celle de l'alcool isopropylique comprise entre 70 et 80 °C ;
  - éventuellement, on refroidit ;
  - 15 • on sépare la phase aqueuse de la phase non aqueuse -de préférence par décantation- ;
  - on élimine la phase non aqueuse ;
  - éventuellement au moins une fois, on procède à un lavage de cette phase non aqueuse, à l'aide d'un liquide aqueux puis on élimine la phase aqueuse de lavage ;
  - 20 • on mélange la phase silicone non aqueuse, éventuellement lavée, avec la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la silice désormais hydrophobe, cette MS comprenant de préférence au moins un polyorganosiloxane POS ;
  - on recueille une suspension huileuse de charge silicique particulière hydrophobe dans une matière silicone MS réticulable.
- 25 Dans ce mode de mise en œuvre avec de la silice précipitée en poudre, les proportions des différents ingrédients sont les suivantes (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau) :
  - silice : 100 ;
  - acide (e.g. HCl) : 20 à 60, de préférence de 30 à 50 ;
  - 30 - précurseur de  $-\text{Si}(\text{R}^c)_{1 \text{ à } 3}$  {e.g.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ }, 5 à 500, de préférence de 10 à 200 ;
  - stabilisant/initiateur de liaisons H (e.g. isopropanol) : 0 à 20, de préférence de 1 à 10 ;
  - huile de MS : 40 à 2000, constituée exclusivement ou non d'oligoorganosiloxane -de préférence de  $\text{M}_2$  ;
  - eau : 2 à 8000, de préférence 200 à 1000.

35 La silice utilisée se présente en pratique essentiellement sous forme de bouillie de silice(s) précipitée(s). Cela évite l'étape de préparation de la bouillie dans l'enceinte de

préparation. Par ailleurs, il est clair que la manipulation d'une bouillie est beaucoup plus aisée que la manipulation de grands volumes de poudre, qui de plus obligent à chasser l'air correspondant du mélange en cours de réalisation.

La siccité de la bouillie de silice est généralement comprise entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 10 et 40 % en poids.

Ce nouveau procédé de préparation s'avère particulièrement économique et permet une incorporation facile des ingrédients avec des outils peu consommateurs d'énergie. En effet, la composition reste facilement malléable tout au long du procédé sans que cela ne nécessite énormément de puissance pour le malaxage. Ce procédé aboutit de plus, dans le cas des élastomères silicone réticulables, à des propriétés d'usage des élastomères tout à fait à la hauteur des spécifications attendues, par comparaison aux procédés classiques à l'aide de silice de combustion. Il en va de même en ce qui concerne les empâtages destinés à préparer des compositions anti-mousse.

Les différentes étapes du procédé peuvent être de durées variables et accomplies dans des appareillages séparés.

Quelle que soit la forme poudre ou bouillie de la silice de précipitation, il est particulièrement intéressant de constater que le débullage des compositions pour élastomères préparées avec l'empâtage, est beaucoup plus facile qu'auparavant.

S'agissant des huiles silicones mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention, on choisira, de préférence, des polydiorganosiloxanes linéaires ou cycliques, et préférentiellement linéaires.

Ainsi, la matière silicone peut être, en premier lieu, une  $MS_1$  polyaddition comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS A dont les fonctions de réticulation  $Fa$  sont des fonctions alcényle - de préférence vinyle -,

ces POS A :

- comprenant au moins deux groupements Si- $Fa$  par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
- et ayant une viscosité dynamique à 25° C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,

ce POS A étant destiné à réagir avec le POS B,

- au moins une huile silicone réactive POS B, dont les fonctions de réticulation  $Fb$  sont des fonctions hydrogène, ce POS B comprenant au moins deux groupements Si-H par

molécule (de préférence au moins trois quand le POS *A* ne comprend que deux Si-Vi par molécule), ces Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,  
 et/ou au moins un POS *E* non réactif.

5 Pour que cette matière silicone MS<sub>1</sub> soit réticulable par polyaddition, il est nécessaire de lui adjoindre :

▫ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polyaddition (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;

▫ éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou

10 de bourrage ;

▫ éventuellement de l'eau ;

▫ éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

15 Le POS *A* peut être -par exemple- une huile polydialkyle-(méthyle)-siloxane  $\alpha, \omega$ -divinylé. De préférence, le POS *A* utilisé pour la préparation de la suspension est un POS *A* vinylé porteur d'au moins deux motifs Si-Vi par molécule, de préférence au moins trois par molécule, quand le POS *B* ne comporte que deux motifs Si-H par molécule.

20 Le POS *B* est par exemple le polyalkyl(méthyl)hydrogénosiloxane ou bien encore un POS hydrogéné ramifié comportant des motifs tri ou tétrafonctionnels et des motifs porteurs de SiH.

Le POS *E* peut être un polydiorganosiloxane, tel qu'un polyalkylesiloxane, de préférence un polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles, éventuellement en bout de chaîne et dans la chaîne de fonctions tels que par exemple des hydroxyles.

25 Les huiles silicones (*A*, *B*, *E*) préférées comprennent essentiellement des motifs  $R^1_2$  SiO, les symboles  $R^1$ , identiques ou différents, représentant des groupements (cyclo)alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> éventuellement halogénés, des groupements alcényles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupements aryles, ces radicaux  $R^1$  étant éventuellement substitués ou halogénés.

30 A titre de groupements :

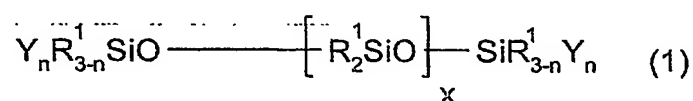
- alkyle : on peut citer notamment les groupements méthyle, éthyle propyle et butyle,
- alkyle halogéné : on peut citer le 3-3-trifluoropropyle,
- cyclo-alkyle : on peut citer le cyclo-hexyle,
- alcényle : on peut citer le vinyle,
- 35 - aryle : on peut citer le groupement phényle.

Par exemple, au moins 85 % des groupements  $R^1$  représentent des groupements méthyles.

En second lieu, la matière silicone peut être une MS<sub>2</sub> polycondensation comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS C dont les fonctions de réticulation *Fc* réagissent par polycondensation, ces POS C répondant à la formule (1) suivante :

5



dans laquelle :

10

- \* R<sup>1</sup> représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et Y représente des groupements hydrolysables ou condensables OR<sup>11</sup> avec R<sup>11</sup> répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R<sup>c</sup>,

15

- \* n est choisi parmi 1, 2 et 3 avec n = 1, quand Y est un hydroxy, et x a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s, ce POS C étant destiné à réagir avec un autre POS C ou avec au moins un réticulant D,

- et/ou au moins un POS E non réactif différent du ou des POS C.

20

Pour que cette matière silicone soit réticulable par polycondensation, il est nécessaire de lui adjoindre :

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de condensation ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

25

30

Dans les produits de formule (1) généralement utilisés industriellement, au moins 80 % en nombre des radicaux R sont des radicaux méthyle, les autres radicaux peuvent être généralement des radicaux phényle.

35

Comme exemples de groupes Y hydrolysables, on peut citer les groupes amino, acylamino, aminoxy, cétiminoxy, iminoxy, énoxy, alcoxy, alcoxy-alkylène-oxy, acyloxy et phosphato et, par exemple, parmi ceux-ci :

- pour les groupes Y amino : groupes n-butylamino, sec-butylamino et cyclohexylamino,
- pour les groupes acylamino N substitué : le groupe benzoyl-amino,
- pour les groupes aminoxy : les groupes diméthylaminoxy, diéthylaminoxy, dioctylaminoxy et diphénylaminoxy,
- 5 - pour les groupes iminoxy et cétiminoxy : ceux dérivés de l'acétophénone-oxime, l'acétone-oxime, la benzophénone-oxime, la méthyl-éthyl cétoxime, la diisopropylcétoxime et la chlorocyclohexanone-oxime,
- pour les groupes Y alcoxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes méthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, hexyloxy et octyloxy,
- 10 - pour les groupes Y alcoxy-alkylène-oxy : le groupe méthoxy-éthylène-oxy,
- pour les groupes Y acyloxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes formyloxy, acétoxy, propionyloxy et éthyl-2 hexanoyloxy,
- pour les groupes Y phosphato : ceux dérivant des groupes phosphates de diméthyle, phosphate de diéthyle et phosphate de dibutyle.

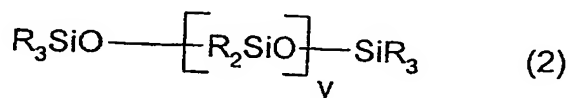
15

Comme groupes Y condensables, on peut citer les atomes d'hydrogène et les atomes d'halogène, de préférence le chlore.

- 20 Les POS C réactifs utilisés de préférence sont les diorganopolysiloxanes  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxylés de formule (1) dans laquelle Y = OH, n = 1 et x a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à 25° C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s et, de préférence, entre 5.000 et 80.000 mPa.s.

- 25 Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme POS C hydroxylés de formule (1) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (1) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs D de formule  $R_2SiO$ , des motifs T de formule  $RSiO_{3/2}$  et/ou des motifs Q de formule  $SiO_2$  dans
- 30 la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

Cette  $MS_2$  polycondensation peut comprendre également une huile silicone non réactive comportant des POS E non réactifs répondant à la formule (2) suivante :



35

dans laquelle :

- \* les substituants R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents,
- \* le symbole y a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à 25° C comprise entre 10 et 10.000 mPa.s.

5

Comme-exemples de radicaux R, on peut citer les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, les radicaux phényle.

Comme exemples de radicaux R substitués, on peut citer les radicaux trifluoro-  
10 3,3,3 propyle, chlorophényle et bétacyanoéthyle.

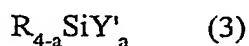
A titre illustratif de motifs représentés par la formule  $R_2SiO$  peuvent être cités ceux de formules :

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO ; CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO ; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO ;  
15 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO ; NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO.

Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (2) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs D de formule  $R_2SiO$ , des motifs T de formule  $RSiO_{3/2}$  et/ou des motifs  $SiO_2$  dans la proportion d'au plus 1 % (ces  
20 pourcentages exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

Les réticulants D destinés à réagir avec les POS C de la MS polycondensation sont porteurs de fonctions de réticulation hydroxyles *Fd* et/ou de fonctions OR (R=alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) précurseur des fonctions *Fd*, ces fonctions de réticulation étant aptes à réagir  
25 avec d'autres fonctions *Fc* du POS C et/ou *Fd* du réticulant D. Ce dernier est de préférence choisi(s) parmi :

- les silanes de formule générale :



30 dans laquelle :

- les substituants R, identiques ou différents, ont les mêmes significations générales ou particulières que celles données ci-avant dans la formule (1),
  - les symboles Y', identiques ou différents, représentent les mêmes groupes hydrolysables ou condensables que ceux mentionnés ci-avant à propos des groupes Y de la formule (1),
- 35

- 5 les produits d'hydrolyse partielle d'un silane de formule (3), l'edit réticulant *D* étant obligatoire quand le (ou les) POS *C* réactif(s) sont des POS  $\alpha, \omega$ -dihydroxylés, et facultatif (mais souhaitable) quand le (ou les) POS *C* réactif(s) portent à chaque extrémité de chaînes des groupes condensables (autres que OH) ou hydrolysables.

Comme autres exemples de réticulants *D* sélectionnés parmi les silanes monomères, on peut citer plus particulièrement les polyacyloxysilanes, les polyalcoxysilanes, les polycétiminoxysilanes et les polyiminoxysilanes, et en particulier les silanes suivants :

10  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ;  
 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ;  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ;  
 $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_2\text{ClSi}(\text{OCOCH}_2\text{CH}_3)_3$ ;  
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ ;  
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{ON}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ ;  
 15  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ;  $\text{Si}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$ ;  $\text{Si}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_4$ ;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$ ;  
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ;  
 $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ .

20 Les produits d'hydrolyse partielle, par exemple, des polyalcoxysilanes, appelés habituellement polysilicates d'alkyle, sont des produits bien connus. Le produit le plus couramment utilisé est le polysilicate d'éthyle 40<sup>®</sup> issu de l'hydrolyse partielle de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

25 Les agents réticulants *D* utilisés de préférence dans le cas de l'emploi préféré de POS  $\alpha, \omega$ -dihydroxylés de formule (1), sont les alkyltrialcoxysilanes et les tétraalcoxysilanes de formule (3) où R représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et les produits d'hydrolyse partielle de ces silanes préférés.

En troisième lieu, la matière silicone *MS* peut être du type *MS*<sub>3</sub> réticulable par polydésyhydrogénécondensation. Les POS *B'* et *C'* de *MS*<sub>3</sub> répondent aux mêmes définitions que celles données ci-dessus pour les POS *B* et *C* respectivement.

30 L'homme du métier est à même d'incorporer dans *MS*<sub>3</sub> le catalyseur et les éventuels additifs appropriés.

Ainsi, l'invention vise également un procédé de préparation d'une composition silicone réticulable par polydésyhydrogénécondensation caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une *MS*<sub>3</sub> polydésyhydrogénécondensation comportant :

- au moins un POS de type *C'* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc'* et/ou de fonctions *OR'* (*R'*= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle,

éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions  $Fc'$ , ces fonctions de réticulation  $Fc'$  étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation  $Fb'$  (SiH) d'au moins un POS de type  $B'$ , ce POS  $C'$  étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS ( $E$ ) non réactif ;

5

▪ au moins une huile silicone réactive-POS  $B'$ , dont les fonctions de réticulation  $Fb'$  sont des fonctions hydrogène, ce POS  $B'$  comprenant au moins deux groupements  $\equiv\text{Si-H}$  par molécule (de préférence au moins trois quand le POS  $A$  ne comprend que deux  $\equiv\text{Si-Vi}$  par molécule), ces  $\equiv\text{Si-H}$  étant avantageusement situés dans la chaîne ;

10

▪ et/ou au moins un POS  $E$  non réactif ;

et en ce que on incorpore :

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polydéshydrogénécondensation (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

15

20

La vocation de la suspension charge renforçante/huile silicone préparée conformément à l'invention est d'être utilisée dans l'obtention de compositions silicones liquides ou pâteuses réticulables par polyaddition ou polycondensation, de préférence, en élastomère silicone dans l'atmosphère ambiante à température normale ou à température plus élevée, ou de compositions silicones liquides ou pâteuses non réactives (anti-mousse).

25

C'est ainsi que selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polyaddition, consistant à incorporer notamment dans la suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus, les produits suivants:

30

- éventuellement un ou plusieurs POS  $A$  tel que défini ci-dessus,
- un ou plusieurs POS  $B$  tel que défini ci-dessus,
- éventuellement un ou plusieurs POS  $E$  non réactif(s), tel(s) que défini(s) ci-dessus, utile(s) comme diluant(s),

35

- un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur.

Selon une première variante de ce procédé :

5

- on produit la composition sous forme de systèmes bi-composants  $P_1$  et  $P_2$  destinés à être mis en contact l'un à l'autre pour produire un élastomère réticulé par polyaddition entre les POS A et B, et on fait en sorte que l'une seulement des parties  $P_1$  ou  $P_2$  contienne du catalyseur  $\epsilon$ , l'autre contenant le POS B.

10

Suivant une deuxième variante de ce procédé de préparation de compositions liquides réticulables, on réalise un système monocomposant destiné à réticuler à l'air ambiant et/ou sous l'effet de la température.

15

Ces compositions réticulables par polyaddition en élastomères, peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs fonctionnels  $\eta$ , tels que par exemple une charge non renforçante formée par de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de Fer. Ces éventuels additifs  $\eta$  peuvent être également constitués par des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants ou des modificateurs de rhéologie, des stabilisants ou des promoteurs d'adhérence.

20

L'invention vise également un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polycondensation caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer, notamment, dans la suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus, les produits suivants :

25

- $\beta'$  - éventuellement un ou plusieurs POS C tel que défini ci-dessus ;
- $\delta'$  - un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) D ;
- $\gamma'$  - éventuellement un ou plusieurs POS E, tel que défini ci-dessus et utile(s) comme diluant(s) ;
- $\epsilon'$  - un système catalytique comprenant un catalyseur de condensation ;
- $\nu'$  - éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- $\rho'$  - éventuellement de l'eau ;
- $\kappa'$  - éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

30

35

Pour ce qui concerne les charges v', elles ont généralement un diamètre particulaire supérieur à 0,1  $\mu\text{m}$  et sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les zirconates, les argiles calcinées, les terres de diatomées, le carbonate de calcium, des alumines.

Selon une première variante du procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable ou durcissable par polycondensation en élastomère, on produit une composition monocomposante (c'est-à-dire à un seul emballage) destinée à réticuler en présence d'humidité, en particulier d'humidité apportée par l'air ambiant ou par l'eau présente et/ou ajoutée au sein de la composition, à la température ambiante et/ou sous l'effet de la température pouvant aller, par exemple de 25° C à une valeur inférieure à 100° C. Dans ce cas, le catalyseur de réticulation  $\epsilon'$  utilisé est un catalyseur métallique qui est choisi notamment parmi les monocarboxylates d'étain, les dicarboxylates de diorganoétain, un chélate d'étain de valence IV, un chélate d'étain de valence IV hexacoordiné, les silanes aminés, un dérivé organique du titane, un dérivé organique du zirconium.

Selon une seconde variante du procédé de préparation de compositions réticulables en élastomères :

- on produit chaque composition sous forme d'un système à deux composants (ou à deux emballages) P1 et P2, destinés à être mis en contact l'un avec l'autre pour conduire à un élastomère de polycondensation,
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties P1 ou P2 contienne le catalyseur  $\epsilon'$  et éventuellement le (ou les) agent(s) réticulant(s) D, à l'exclusion du POS C.

Dans le cas des compositions à deux composants, le catalyseur  $\epsilon'$  de polycondensation utilisé est de préférence un dérivé organique de l'étain tel que défini supra, une amine ou un mélange de ces espèces ou un dérivé organique du titane.

Les mélanges intervenant dans ces procédés peuvent être réalisés à l'aide de dispositifs connus et appropriés. Il peut s'agir, par exemple, des mélangeurs conventionnels utilisés habituellement pour ces préparations :

- mélangeurs à bras,
- mélangeurs internes,
- mélangeurs planétaires,
- mélangeurs à pales en soc de charrue,
- mélangeurs à double arbre co ou contra rotatif,
- mélangeurs extrudeurs continus,

- ou d'autres dispositifs discontinus ou continus :
  - réacteurs agités,
  - mélangeurs statiques.

5 L'opération de mélange s'effectue à température et à pression normales et de préférence sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). Il convient d'ailleurs que, dans ces conditions, l'huile silicone, l'eau mais également l'agent de comptabilisation se trouvent sous forme liquide pour faciliter le mélange.

10 Les exemples qui suivent illustrent :

- la préparation des suspensions de charge renforçante dans une matière silicone, conformes à l'invention,
- l'application de ces suspensions comme matière première pour l'obtention de compositions bi-composantes réticulables en élastomères silicones RTV II de polyaddition,
- 15 - ainsi que l'évaluation des propriétés viscoélastiques des suspensions et des propriétés mécaniques des élastomères réticulés par polyaddition obtenus à partir desdites suspensions.

20

### EXEMPLES

#### Préparation 1 :

25 Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur « papillon » tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 336 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41,2 g d'hexaméthylidisilazane (HMDZ) sont alors ajoutés en une heure sous agitation et le mélange est poursuivi trente minutes à 336 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha, \omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés

30 dans la cuve. L'ensemble forme une pâte.

Au bout de dix minutes, il se produit alors la séparation de phase décrite dans le brevet WO 02/44259 mais l'agitation est poursuivie une heure à 300 Tr/min.

35 La phase aqueuse contenant 388 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors 175 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha, \omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 50000 mPa.s dans la cuve et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100 °C.

On prélève alors un échantillon pour en analyser la rhéologie.

#### Préparations 2 à 6 :

Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur « papillon » tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 336 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41,2 g d'hexaméthylsilazane (HMDZ) sont alors ajoutés et on laisse le traitement de la silice se faire pendant 1h30 à 336 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés dans la cuve. Au bout de dix minutes, les deux phases commencent à se séparer mais l'agitation est poursuivie une heure à 300 Tr/min.

La phase aqueuse contenant environ 380-400 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors dans la cuve 175 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 50000 mPa.s puis une quantité x d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de très faible viscosité (4-5 Si par chaîne) et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100 °C. On poursuit encore le chauffage à 150 °C pendant 2 h sous vide (environ 20-50 mmHg).

On refroidit alors et quand la température est descendue à environ 60 °C on ajoute sous agitation 143 g d'huile  $\alpha,\omega$ -triméthylsilylpolydiméthylsiloxane (huile « méthylée ») de viscosité environ 50 mPa.s et 21,6 g de huile hydroxylée fluide. Après 30 min de mélange (toujours à 336 Tr/min), on vidange la cuve.

Tableau 1

| Préparation | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------|---|---|---|---|---|
| X           | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 |

25

#### Préparation 7 :

Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur « papillon » tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 336 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41,2 g d'hexaméthylsilazane (HMDZ) sont alors ajoutés et on laisse le traitement de la silice se faire pendant 1h30 à 336 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés dans la

30

cuve. Au bout de dix minutes, les deux phases commencent à se séparer mais l'agitation est poursuivie une heure à 300 Tr/min.

La phase aqueuse contenant 402 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors dans la cuve

- 5 122.5 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 50000 mPa.s puis 5 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de très faible viscosité (4-5 Si par chaîne) et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100°C.

On prélève alors un échantillon pour en analyser la rhéologie.

10

### Résultats

La rhéologie des préparations est étudiée soit au moyen d'un rhéomètre Haake RS75 en géométrie cône-plan, soit au moyen d'un viscosimètre à aiguille Brookfield

- 15 Etude de la consistance et de l'impact de l'ajout d'huile hydroxylée fluide sur la consistance du mélange

On réalise une mesure d'écoulement (cône Ti de 20 mm de diamètre pour 2° d'angle, à 23°C). Le tableau 2 ci-dessous donne les valeurs des gradients (en s<sup>-1</sup>) en fonction de la contrainte. Plus le gradient est faible plus la consistance du produit est élevée.

20

Tableau 2

|                 | Préparation 1               | Préparation 7               |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Taux de silice  | Environ 29 %                | Environ 31,2 %              |
| Contrainte (Pa) | Gradient (s <sup>-1</sup> ) | Gradient (s <sup>-1</sup> ) |
| 1000            | 0,053                       | 0,28                        |
| 4000            | 0,34                        | 1,66                        |

Commentaires : On le constate, l'ajout d'huile hydroxylée a eu un fort effet de diminution de la consistance du produit puisque malgré l'augmentation sensible du taux de silice, les valeurs de gradients sont beaucoup plus faible dans la préparation 7 que dans la préparation 1. Ceci permet de consommer moins de puissance pendant le procédé.

25

### Etude de la viscosité finale des produits

La viscosité des produits est suivie en fonction de x. La mesure est réalisée avec l'aiguille 7 du viscosimètre Brookfield en réalisant un gradient de vitesse. La valeur de viscosité est prise au bout d'une minute.

- 5 Le tableau 3 ci-après donne les conditions et les résultats expérimentaux.

Tableau 3

|   | Préparation<br>2                                      | Préparation<br>3 | Préparation<br>4 | Préparation<br>5 | Préparation<br>6 |
|---|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| x   | 0   | 1                | 3                | 5                | 7                |
| Taux de silice (%)                            | 23,0  | 23,0             | 22,9             | 22,9             | 22,8             |
| Vitesse de rotation<br>de l'aiguille (Tr/min) | Viscosité (mesure après 1 semaine de stockage) (Pa.s) |                  |                  |                  |                  |
| 0,5   | 392   | 280              | 184              | 160              | 136              |
| 1   | 316   | 220              | 156              | 132              | 124              |
| 2,5   | 259   | 187              | 138              | 114              | 110              |
| 5   | 230   | 169              | 123              | 103              | 99,2             |
| 10  | 208   | 155              | 114              | 95               | 91               |
|   | Viscosité (mesure à 10-11 semaines) (Pa.s)            |                  |                  |                  |                  |
| 0,5   | 440   | 368              | 192              | 126              | 128*             |
| 1   | 352   | 272              | 168              | 124              | 120*             |
| 2,5   | 272   | 210              | 147              | 120              | 107*             |
| 5   | 238   | 178              | 132              | 109              | 98,4*            |
| 10  | 213   | 156              | 120              | 100              | 91,6*            |

\* mesure à 9 semaines

- 10 Commentaires : la variation du taux de silice n'est pas significative. En revanche la diminution de viscosité des empâtages avec l'augmentation de x est très importante (de 400 Pa.s à 130 Pa.s).

Par ailleurs les empâtages sont stables dans le temps comme le montre l'absence d'évolution de la viscosité sur plusieurs semaines.

- 15 Préparation 8 :

Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur " papillon " tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 400 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41,2 g d'hexaméthylsilazane (HMDZ) sont alors ajoutés et on laisse le traitement de la silice se faire pendant 1h15 à 400 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile "hydroxylée") de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés dans la cuve. Au bout de dix minutes, les deux phases commencent à se séparer mais l'agitation est poursuivie une heure à 400 Tr/min.

La phase aqueuse contenant environ 400 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors dans la cuve 122 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile "hydroxylée") de viscosité environ 14000 mPa.s puis 105 g d'huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (huile "hydroxylée") de très faible viscosité (4-5 Si par chaîne) et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100 °C.

~~On poursuit encore le chauffage à 150 °C pendant 2 h sous vide (environ 20-50 mmHg).~~

On refroidit alors et quand la température est descendue à environ 60 °C on ajoute sous agitation 143 g d'huile  $\alpha,\omega$ -triméthylsilylpolydiméthylsiloxane (huile "méthylée") de viscosité environ 50 mPa.s, 53,0 g d'huile "hydroxylée" de viscosité 14000 mPa.s et 10,0 g de l'huile hydroxylée fluide. Après 30 min de mélange (toujours à 400 Tr/min), on vidange la cuve.

- 15 Ultérieurement, au moins 24 h après la formulation de l'empâtage, la composition a été réticulée à l'aide d'un catalyseur comportant un mélange de silanes et un catalyseur de polycondensation à l'étain dans les proportions 100/1,5.

### Résultats

- 20 Aucun témoin sans additif (huile hydroxylée fluide) n'a pu être formulé à cause de la trop grande viscosité. La rhéologie des préparations est étudiée au moyen d'un viscosimètre à aiguille Brookfield. Les mesures sont réalisées avec l'aiguille 7 et une vitesse de rotation de 10Tr/min. Les propriétés mécaniques sont étudiées sur éprouvette haltère (pour la traction à la rupture) ou haricot entaillé (pour la traction au déchirement) à l'aide d'un dynamomètreXXX.

### Préparation 9 :

|    |                                  |                |
|----|----------------------------------|----------------|
| 30 | Taux de silice                   | Environ 24,2 % |
|    | Viscosité (Pa.s)                 | 58             |
|    | Propriétés sur film réticulé     |                |
|    | Dureté (Shore A)                 | 19             |
|    | Résistance à la déchirure (kN/m) | 32             |
| 35 | Résistance à la rupture (MPa)    | 6.0            |
|    | Allongement à la rupture (%)     | 508            |
|    | Module à 100% (MPa)              | 0,55           |

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulaire silicique, dans une matière silicone (*MS*) comprenant :

5    ➤ *MS*<sub>1</sub> polyaddition :

▪ au moins un polyorganosiloxane POS de type *A* porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type *B*, ce POS *A* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

10    ▪ et au moins un POS de type *B* porteur de fonctions de réticulation *Fb* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fa* alcényles du ou des POS *A* ;

○ et/ou *MS*<sub>2</sub> polycondensation :

15    ▪ au moins un POS de type *C* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec des fonctions de réticulation *Fc* de ce POS *C* ou d'autres POS *C*, et avec des fonctions de réticulation d'au moins un réticulant *D*, ce POS *C* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

20    ➤ et/ou *MS*<sub>3</sub> polydéshydrogénécondensation :

25    ▪ au moins un POS de type *C'* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc'* et/ou de fonctions OR' (R'= alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc'* étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) d'au moins un POS de type *B'*, ce POS *C'* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

▪ et au moins un POS de type *B'* porteur de fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb'* OH ou OR' du ou des POS *C'* ;

30    ➤ et/ou *MS*<sub>4</sub> :

▪ ou au moins un POS (*E*) non réactif ;

35    • cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation et/ou par déshydrogénécondensation ou des compositions silicone anti-mousse ;

• ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels une suspension aqueuse de charge particulaire silicique est rendue hydrophobe par traitement à l'aide d'au moins un réactif

halogéné, ce traitement comprenant un transfert de la silice rendue hydrophobe dans une phase non aqueuse et au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'eau;

o l'agent de compatibilisation (AC) étant :

5                   ~ AC I (Voie I) : soit sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyl-tétraméthylidisilazane étant particulièrement préféré;

10                AC II (Voie II) : soit sélectionné parmi les halogénosilanes  $R^c$ -substitués avec  $R^c$  = hydrogéné, alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , alcényle en  $C_2$ - $C_{30}$ , aryle, et  $R^c$  étant éventuellement substitué (de préférence halogéné), de préférence parmi les chlorosilanes  $R^c$ -substitués et leurs mélanges;

ledit procédé étant caractérisé :

15    1. en ce que :

➤ selon la voie I :

Ia)-- la charge particulière est sélectionnée dans le groupe des silices de précipitation,

20               Ib)-- l'agent de compatibilisation (AC.I) ajouté en une ou plusieurs fractions quantitativement et/ou qualitativement identiques ou différentes entre elles, dans le milieu de préparation,

25               Ic)-- le mélange de tout ou partie de la MS, de la charge, d'eau, et de l'AC ou des AC, est réalisé éventuellement en partie à chaud et en faisant en sorte que la quantité d'eau soit telle que le ratio pondéral  $r = (\text{eau} / \text{eau} + \text{silice}) \times 100$  se définisse comme suit:  $40 \leq r \leq 99$ , de préférence  $60 \leq r \leq 90$ ,

30               Id)-- éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau relarguée et des sous-produits de la réaction de AC.I avec MS et avec la charge,

35               Ie)-- éventuellement on élimine les espèces volatiles, de préférence à chaud sous courant gazeux ou sous vide,

If)-- et on refroidit si nécessaire,

➤ selon la voie II :

IIa)-- on prépare ou on met en œuvre une suspension aqueuse de silice comprenant :

- de la silice,
- de l'eau éventuellement acidifiée,
- au moins un stabilisant de liaisons hydrogène,

IIb)-- éventuellement, on incorpore une partie de la matière silicone MS, dans la suspension aqueuse de silice obtenue à l'issue de l'étape IIa),

IIc)-- on greffe sur la silice des motifs hydrophobes formés par des motifs  $\equiv\text{Si}-(\text{R}^c)_1 \text{ à } 3$  avec  $\text{R}^c =$  hydrogéné, alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , aryle, ces groupements  $\text{R}^c$  étant éventuellement substitués (de préférence halogénés), en mettant cette silice en présence d'AC II de type halogénosilanes agissant à titre de précurseurs de ces motifs et en laissant réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud,

IId)-- on fait en sorte que s'opère le transfert de la silice greffée par des motifs hydrophobes, de la phase aqueuse vers la phase non aqueuse,

IIe)-- éventuellement on soutire au moins une partie de la phase aqueuse et des sous-produits de réaction,

IIf)-- on refroidit si nécessaire,

Ilg)-- éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse,

IIh)-- on mélange la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la charge désormais hydrophobe,

IIi)-- on évapore l'eau résiduelle,

IIj)--et on recueille une huile constituée par une suspension de charge particulière hydrophobe dans une matière silicone réticulable, de préférence sans jamais être passé par une silice hydrophobe séchée;

les voies I & II conduisant à une huile (ou empâtage) constituée par une suspension de charge particulière hydrophobe dans une matière silicone réticulable ;

2. et en ce que l'on met en œuvre au moins un autre agent de compatibilisation (*AC III*) choisi dans le groupe comprenant :

- 5 (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$ ;
- (ii) les résines siloxaniques;
- (iii) les silanes;
- 10 (iv) et leurs mélanges;

à l'exclusion :

- 15 ☐ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- ☐ des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- ☐ et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation (*AC III*) est choisi dans le groupe comprenant :

- 20 (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$ ;
- 25 (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

30 avec la condition C1 selon laquelle si  $AC = AC I$  et si  $AC III$  comprend au moins un POS  $\alpha\omega$ -dihydroxylé (i),  
alors ce dernier est associé avec au moins un élément des sous-groupes (ii) à (iii);

et sans exclusion :

- 35 ☐ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- ☐ des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;

- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation (*AC III*) est choisi dans le groupe comprenant :

- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$  ;
- 10 (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

15 avec la condition C2 selon laquelle si  $AC = AC I$ , alors  $AC I$  est différent de tout agent de compatibilisation sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, en particulier les disilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane;

et sans exclusion :

- 20 ▫ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

25

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation (*AC III*) est choisi dans le groupe comprenant :

- 30 (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation  $OR^{III}$  dans lesquelles  $R^{III}$  correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour  $R^c$  ;
- (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- 35 (iv) et leurs mélanges ;

et en ce que cet agent de compatibilisation (*AC III*) est associé à au moins un catalyseur de condensation sélectionné de préférence parmi :

- 5      o les bases fortes, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : KOH, LiOH, NaOH et leurs mélanges ;
- o les sels métalliques, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : les sels d'étain, les sels de titane et leurs mélanges ;
- o les sels d'acide triflique ;
- o et leurs mélanges ;

et sans exclusion :

- 10      □ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

15

5 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation *AC III* est incorporé après l'*AC I* ou l'*AC II*, de préférence après le soutirage de tout ou partie de la phase aqueuse, pour autant que ledit soutirage intervienne.

20

6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que *AC III* est ajouté à hauteur de 0,5 à 40 % en poids de préférence de 0,5 à 30 % en poids par rapport à la quantité de charge particulaire silicique mise en œuvre dans la suspension.

25

7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'on choisit :

- 30      □ une ou des silice(s) de précipitation, se présentant de préférence essentiellement sous forme de bouillie et dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g, ————
- et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.s.

35

8 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la voie II, on fait intervenir lors de l'étape IIa), au moins un précurseur de résine silicone MQ, de préférence un silicate, et plus préférentiellement encore un silicate de sodium.

5 9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la voie II, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène est choisi parmi les solvants organiques, de préférence dans le groupe comprenant les alcools, les cétones, les amidés, les alcanes et leurs mélanges.

10 10 - Procédé l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans la voie II, l'acidification de la suspension aqueuse (phase aqueuse) est réalisée à l'aide d'un acide, de préférence d'un acide minéral, et plus préférentiellement encore un acide est choisi dans le groupe comportant :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et leurs mélanges.

15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, dans la voie II, la matière silicone MS comprend au moins un oligoorganosiloxane, de préférence un diorganosiloxane, et plus préférentiellement encore l'hexaméthylidisiloxane ( $\text{M}_2$ ).

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la silice utilisée de silice(s) précipitée(s).

20 13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une MS polyaddition  $\text{MS}_1$  comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS A dont les fonctions de réticulation Fa sont des fonctions alcényle - de préférence vinyle - ,

ces POS A :

- 25 ◻ comprenant au moins deux groupements Si-Fa par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
- ◻ et ayant une viscosité dynamique à 25°C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,

30 ce POS A étant destiné à réagir avec le POS B,

- au moins une huile silicone réactive POS B, dont les fonctions de réticulation Fb sont des fonctions hydrogène, ce POS B comprenant au moins deux groupements Si-H par molécule (de préférence au moins trois quand le POS A ne comprend que deux Si-Vi par molécule), ces Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,
- 35 ◦ et/ou au moins un POS E non réactif ;

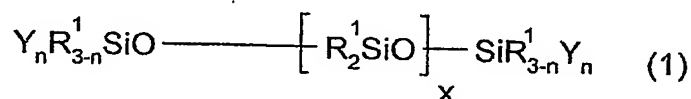
et en ce que on incorpore :

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polyaddition (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- 5 ○ éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

10

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une MS polycondensation  $MS_2$  comportant :

- 15 ■ au moins une huile silicone réactive POS C dont les fonctions de réticulation  $F_c$  réagissent par polycondensation, ces POS C répondant à la formule (1) suivante :



20

dans laquelle :

- \*  $R^1$  représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et Y représente des groupements hydrolysables ou condensables  $OR^{11}$  avec  $R^{11}$  répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour  $R^c$ ,
- 25 \* n est choisi parmi 1, 2 et 3 avec  $n = 1$ , quand Y est un hydroxy, et x a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s, ce POS C étant destiné à réagir avec un autre POS C ou avec au moins un réticulant D,
- 30 ■ et/ou au moins un POS E non réactif différent du ou des POS C ;

et en ce que on incorpore :

- 35 ○ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de condensation,

- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

5

**15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une MS polydéshydrogénécondensation  $MS_3$  comportant :**

10

- au moins un POS de type  $C'$  porteur de fonctions de réticulation hydroxyles  $Fc'$  et/ou de fonctions  $OR'$  ( $R' =$  alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcényle en  $C_2-C_{30}$ , aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions  $Fc'$ , ces fonctions de réticulation  $Fc'$  étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation  $Fb'$  ( $SiH$ ) d'au moins un POS de type  $B'$ , ce POS  $C'$  étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS ( $E$ ) non réactif ;

15

- au moins une huile silicone réactive POS  $B'$ , dont les fonctions de réticulation  $Fb'$  sont des fonctions hydrogène, ce POS  $B'$  comprenant au moins deux groupements  $\equiv Si-H$  par molécule (de préférence au moins trois quand le POS  $A$  ne comprend que deux  $\equiv Si-Vi$  par molécule), ces  $\equiv Si-H$  étant avantageusement situés dans la chaîne ;

20

- et/ou au moins un POS  $E$  non réactif ;

et en ce que on incorpore :

25

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polydéshydrogénécondensation (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;

30

- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

35



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11 235 02

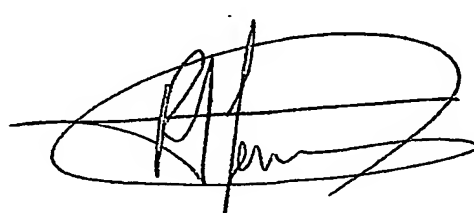
**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1... / 1...  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

|  |                             |  |              |
|--|-----------------------------|--|--------------|
| <b>Vos références pour ce dossier</b><br>(facultatif)  |                             | RHODIA   |              |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>  |                             | 02 16868   |              |
| <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)<br>PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATIERE SILICONE EVENTUELLEMENT RETICULABLE  |                             |  |              |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b><br><br>Raphaël FLEURANCE<br>CABINET PLASSERAUD<br>84 rue d'Amsterdam<br>75440 PARIS CEDEX 9<br>FRANCE  |                             |  |              |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). |                             |  |              |
| <b>Nom</b>   |                             | CHAUSSADE  |              |
| <b>Prénoms</b>   |                             | Marc   |              |
| <b>Adresse</b>   | <b>Rue</b>                  | 24 rue Billon  |              |
|  | <b>Code postal et ville</b> | 69100  | VILLEURBANNE |
| <b>Société d'appartenance</b> (facultatif)   |                             |  |              |
| <b>Nom</b>   |                             | DERUELLE   |              |
| <b>Prénoms</b>   |                             | Martial  |              |
| <b>Adresse</b>   | <b>Rue</b>                  | 3 rue des Grès   |              |
|  | <b>Code postal et ville</b> | 69390  | MILLERY      |
| <b>Société d'appartenance</b> (facultatif)   |                             |  |              |
| <b>Nom</b>   |                             |  |              |
| <b>Prénoms</b>   |                             |  |              |
| <b>Adresse</b>   | <b>Rue</b>                  |  |              |
|  | <b>Code postal et ville</b> |  |              |
| <b>Société d'appartenance</b> (facultatif)   |                             |  |              |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b><br><b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b><br><b>OU DU MANDATAIRE</b><br>(Nom et qualité du signataire)<br>Le 20/10/2003<br>Raphaël FLEURANCE<br>CPI 02-0406  |                             |  |              |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**